

耐熱不通気性炭素質成形体の製法

特 願 昭 37-5329
出 願 日 昭 37.2.13
発 明 者 山田恵彦
守山市守山市場 181
同 佐藤博
名古屋市瑞穂区鎌田町 1 の 13
出 願 人 東海電機製造株式会社
東京都港区赤坂溜池町 20
代 表 者 稲田辰男
代 理 人 弁理士 入谷清

発明の詳細な説明

1 本発明はフェノール系合成樹脂（例えばフェノール・フォルムアルデヒド樹脂など）または（フルフリルアルコール単味およびこれとフルフラール共縮合物を除く）フルフリルアルコール系樹脂（例えばフルフリルアルコール・フォルムアルデヒド樹脂など）を原料とし、耐熱性の勝れた従来の炭素および黒鉛質製品よりはるかに低い気体透過性を有する炭素質の製法である。フルフリルアルコール樹脂およびフルフリルアルコール、フルフラール共縮合物による耐熱、不通気性炭素および黒鉛質体の製造に関しては、すでに前記特許出願がなされているが、成型、焼成および黒鉛化の方法は全くこれらと同一の方法により、出発物質を異にして耐熱不透気性の炭素および黒鉛質体の製造に成功したものである。

2 即ち前記の樹脂を公知の硬化剤、炭素粉、黒鉛粉、炭素繊維または黒鉛繊維等をそれぞれ添加または添加しないものを任意形状の型に複数回付着硬化させるか、あるいは任意形状の型中に注入し硬化させたこれらのものをさらに不活性、または還元性ガス中で焼成、黒鉛化するものである。

原料フェノール樹脂としては

A	B
a フェノール	フォルムアルデヒド樹脂
b	アセトアルデヒド樹脂
c	ベンツアルデヒド樹脂
d	フルフラール樹脂

などが使用され、またA項のフェノールの代りに置換フェノール（クレゾール、キシロール、レゾルシノール、ピロガロール等）が使用された。

3 また2項により得られるものよりは不通気性の点で

やや落ちるが通常の方法により得られる炭素および黒鉛質体よりも低い不通気性を持つものが下記の方法により得られることがわかった。即ち2項のaのフェノール・フォルムアルデヒド樹脂とこれを100〜150℃にて硬化させたのち、粉末としたものを配合し多重成型、注型、モールド熱圧成型または押出成型により成型し、常法により焼成混合し黒鉛化することにより、気体透過度が 10^{-4} 〜 10^{-7} のものを得ることができる。

なお、同様に2項b, c, dの樹脂またはAのフェノールの代りに置換フェノールを使用した場合も上記とほぼ同様であつた。

この方法は比較的低温不通気性において使用される場合には、通常のプラスチック熱圧モールド方法あるいは押出し成型の採用も可能となり、生産能率が増大し工業的に益するところ大である。

4 原料として、フルフリルアルコール系樹脂を使用しても耐熱不通気性炭素および黒鉛質体を作り得ることがわかった。

フルフリルアルコール系樹脂としては

A	B
e フルフリルアルコール	フォルムアルデヒド樹脂
f	ベンツアルデヒド樹脂
g	アセトアルデヒド樹脂

なお、2、4項のAのフェノール（置換フェノールを含む）、フルフリルアルコールの代りにフェノール（置換フェノールを含む）とフルフリルアルコール混合体を使用した樹脂についてもほぼ同様の結果が得られることがわかった。

5 4項のフルフリルアルコール樹脂とこれらの100〜150℃硬化品を粉末としたものを3項に示す方法によつて得られた炭素および黒鉛質体も極めて良好な耐熱不通気性を示すものであることがわかった。

実施例 1

各種のフェノール系樹脂に公知の硬化剤を添加したものをガラス管の表面に多数回塗布、硬化を繰り返した後管から抜き取り約20mmφ×16mmφ×100mmのパイプ状の成型体を得、これとは別に上記原料を真空中で脱気し真空中で型中に徐々に注入し型中で硬化させ約5mm×10mm×60mmの板状の成型体を作り150℃で熟成硬化後これを焼成炉に炭素粉パッキングとともにためて約1250℃に焼成し、さらに2000℃に黒鉛化炉で黒鉛化を行つた。黒鉛化までの得率および特性を表1に一括して示した。

黒鉛化後の試料には、大部分フクレが見られ破断面は

(2)

特公昭39-20061

きめが細かいが、フルフリルアルコール樹脂のごとくガラス状の光沢はなくややニブイ色をしていた。

実施例 2

各種フルフリルアルコール樹脂（フルフリルアルコール樹脂およびフルフリルアルコールフルフルール共縮合樹脂を除く）を実施例1と全く同一の方法によつて成型、焼成および2000℃で黒鉛化したものおよびフェノール、フルフリルアルコール混合物にフォルムアルデヒドを添加した樹脂（この場合重量百分率でフェノール：フルフリルアルコール：フォルムアルデヒド＝40：40：20であつた）についても並行に実施した。2000℃処理後の特性および得率を表2に一括した。

黒鉛化後の試料はNO.5にややフクレが見られたが、他は良好であつた。

実施例 3

フェノール・フォルムアルデヒド樹脂またはフルフリルアルコール・アセトアルデヒド樹脂について、それぞれの120℃、5時間硬化品をボールミル粉砕機にて粉砕100#下にくるい分け、これとそれぞれ対応の樹脂（未

硬化品）を表3に示すような割合で公知の硬化剤とともに混合し、樹脂部の多いNO.1, 2は実施例1に示す多重成型法により、樹脂部の少ないNO.3, 4は150℃、300 Kg/cm²の熱圧モールド成型により成型し、それぞれ150℃にて充分熟成硬化を行い、これを炭素粉バッキング中で焼成、2000℃で黒鉛化処理を行つた。結果を表4に一括した。なお樹脂部と粉末部の混合割合を変化させることにより注型法あるいは押出法の採用も可能であつた。

このようにフェノール系またはフルフリルアルコール系の熱硬化性樹脂を原料として、多重成型および注型により成型し、熟成硬化後、これを炭素粉バッキング中で焼成、黒鉛化を行つたものは、フルフリルアルコール単味により得られたものに近い耐熱・不透気性を有する炭素および黒鉛質体を形成することが明らかとなつた。

また、これらの各種樹脂とそれぞれの100～150℃硬化粉砕品を配合することにより不透気性はこれら樹脂単味のものよりも落ちるが、従来のカーボン製品に比して極めて優秀な素材を作り得ることが明らかとなつた。

表 1

NO.	原料樹脂名	※ 型 状	n	※※ 成 型 品 A D	2000℃ 黒 鉛 化 品				
					※※ 得 率 %	A D	R ($\times 10^{-4}$ Ω cm)	S t Kg/cm ²	※※※ 気 体 透 過 度 cm ³ /sec
1	フェノール・フォルムアルデヒド樹脂	A	5	1.237	80	1.473	—	—	1.45 $\times 10^{-8}$
		B	10	1.233	70	1.468	56	390	2.05
2	メタクレゾール・アセトアルデヒド樹脂	A	5	1.234	60	1.520	—	—	3.43 $\times 10^{-9}$
		B	10	1.244	60	1.508	52	480	1.38
3	レゾルシン・フェノール・ベンツアルデヒド樹脂	A	5	1.305	20	1.455	—	—	8.63 $\times 10^{-9}$
		B	10	1.293	30	1.436	78	210	2.75
4	キシロール・フルフリル樹脂	A	5	1.284	40	1.517	—	—	3.69 $\times 10^{-9}$
		B	10	1.279	60	1.509	63	460	1.93

※ A, Bはそれぞれパイプ状(20mmφ×16mmφ×100mm)、板状(約5×10×60mm)のものを示す

※※ 得率は生成型品を100とした場合、ヒビ、カケあるものを不合格品とした。いずれも2000℃黒鉛化品は表面にフクレが見られた。

※※※ 気体透過度はヘリウムを使用して測定した値。

表 2

NO.	原料樹脂名	型 状	n	※※ 成 型 品 A D	2000℃ 処 理 品				
					得 率 %	A D	R ($\times 10^{-4}$ Ω cm)	S t Kg/cm ²	※※※ 気 体 透 過 度 cm ³ /sec
1	フルフリルアルコール樹脂	A	3	1.265	100	1.493	—	—	1.5 $\times 10^{-10}$
		B	5	1.271	100	1.505	36	1030	0.19
2	フルフリルアルコール・フォルムアルデヒド樹脂	A	5	1.255	80	1.487	—	—	5.3 $\times 10^{-10}$
		B	10	1.253	90	1.479	39	860	1.22
3	フルフリルアルコール・ベンツアルデヒド樹脂	A	4	1.246	25	1.433	—	—	7.8 $\times 10^{-9}$
		B	7	1.251	29	1.436	48	360	3.09
4	フルフリルアルコール・アセトアルデヒド樹脂	A	5	1.256	50	1.493	—	—	1.6 $\times 10^{-9}$
		B	9	1.262	44	1.488	42	770	1.83
5	フェノール・フルフリルアルコール・フォルムアルデヒド樹脂	A	5	1.252	80	1.481	—	—	8.1 $\times 10^{-9}$
		B	10	1.247	60	1.477	46	480	2.28

※※ 型状のA, Bは表1に同じ。

※ 記載要領は表1に準ずる。

(3)

表

3

特公昭39-20061

NO.	フェノール・フォルムアルデヒドまたはフルフリルアルコール・アセトアルデヒド樹脂部	同 左 120℃硬化品 粉末部 (100#下)	成 型 法
1	100	20	} 多重成型
2	100	40	
3	50	100	} 熱圧モールド
4	70	100	

表

4

NO.	樹 脂 名	樹脂部	粉末部	※ 成型法	寸 法	n	成型品 AD	2000℃ 処 理 後			
								得率	AD	por %	気体透過度 cm ² /sec
1	フェノール・ フォルムアル デヒド樹脂	100	20	多	20mmφ×16mm φ×100mm	3	1.213	2	1.462	3.89	1.4×10 ⁻⁶
		100	40	〃	〃	3	1.189	1	1.455	5.10	6.3×10 ⁻⁵
		50	100	熱・モ	35mmφ×29mm φ×70mm	5	1.154	0	1. —	—	—
		70	100	〃	〃	4	1.176	1	1.438	6.18	7.9×10 ⁻⁴
2	フルフリル アルコール・ アセトアルデ ヒド樹脂	100	20	多	20mmφ×16mm φ×100mm	3	1.243	3	1.478	2.63	3.3×10 ⁻⁷
		100	40	〃	〃	3	1.225	2	1.474	3.31	1.6×10 ⁻⁶
		50	100	熱・モ	35mmφ×29mm φ×70mm	5	1.183	3	1.447	5.18	4.7×10 ⁻⁵
		70	100	〃	〃	5	1.198	4	1.459	4.46	9.1×10 ⁻⁵

※ 成型法中、多は多重成型、熱・モは熱圧モールド成型を示す。

特許請求の範囲

1 フェノール系樹脂またはフルフリルアルコール系樹脂（フルフリルアルコール単味およびこれとフルフラール共縮合樹脂とを除く）あるいは両樹脂の混合樹脂を多重成型、注型成型法により成型し、不活性、または還元性ガス中で焼成、黒鉛化する耐熱不透气性炭素質成形体の製法。

の製法。

2 フェノール系樹脂またはフルフリルアルコール系樹脂（フルフリルアルコール単味およびこれとフルフラール共縮合樹脂とを除く）のそれぞれの樹脂あるいはそれらの混合樹脂にそれぞれ対応する樹脂の硬化粉砕品を混合し、多重成型、注型成型、熱圧モールド成型、または押出成型し、不活性、または還元性ガス中で焼成、黒鉛化する耐熱不透气性炭素質成形体の製法。

This Page Blank (uspto)